

Preliminary communication

Germaniumfunktionelle Phosphinimine

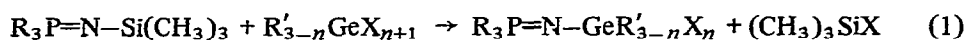
W. WOLFSBERGER und H.H. PICKEL

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, 87 Würzburg, Landwehr (Deutschland)

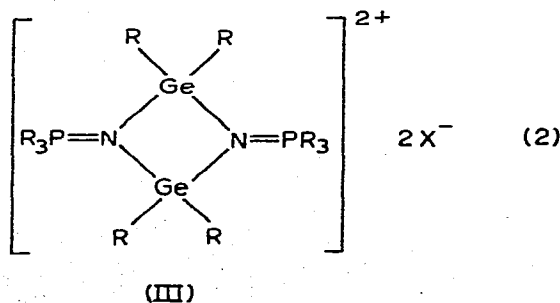
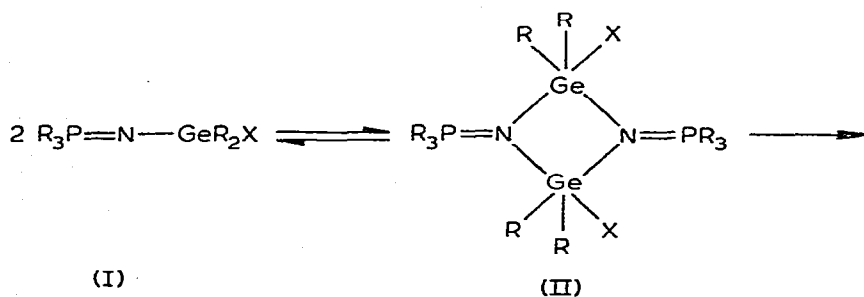
(Eingegangen den 6. April 1973)

Das ideale Verhalten des Trimethylsilylrestes als Abgangsgruppe benutzten wir zur Darstellung von auf anderen Wegen nur sehr schwer zugänglichen germaniumfunktionellen Phosphiniminen. Diese Verbindungen waren insofern von Interesse, als bei den entsprechenden siliciumfunktionellen Verbindungen neuartige Koordinationsphänomene auftraten^{1,2,3}.

Es zeigte sich, dass bei der langsamen Zugabe der verschiedensten (Organo)halogen-germane (Halogen = Chlor und Brom) zu in Methylenechlorid gelösten *N*-Trimethylsilyl-triorganophosphiniminen gemäss Gl. (1) unter Wärmeentwicklung eine rasche Entsilylierung



stattfindet, die sich bildenden germaniumfunktionellen Verbindungen aber wie ihre Siliciumanalogen zum Teil eine Umordnung zu kovalent oder ionisch gebauten Dimeren erfahren (Gl. 2).



Während der Übergang zum dikationischen Vierringsystem (III) irreversibel verläuft, wobei Produkte anfallen, die sich in aprotischen organischen Lösungsmitteln als unlöslich erweisen, lassen sich alle bis jetzt dargestellten kovalenten Dimeren (II) durch die verschiedensten Solventien zu den Monomeren (I) aufspalten. So ergaben ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen der Verbindungen (II) stets Werte, die dem einfachen Molekulargewicht entsprechen. Beim Abziehen des Lösungsmittels erhält man wieder die dimere Form (II). Versuche zur Synthese von Verbindungen, die auch in Lösung als Dimere vorliegen (analoge Siliciumverbindungen sind bekannt²), sind im Gange.

Als wichtigstes Kriterium für eine Entscheidung zugunsten der Strukturvorschläge (I), (II) oder (III) wurden u.a. die IR-Spektren herangezogen. So erfährt die P=N-Valenzschwingungsbande (Tabelle 1) bei einer koordinativen Bindung der Iminostickstoffatome eine beträchtliche Verschiebung in den längerwelligen Bereich^{1,3}. Das Nichtauftreten einer Ge-Hal-Valenzschwingung ist charakteristisch für Verbindungen der Struktur (III).

Mit Dimethyldijodgerman tritt keine Entsililyerung ein. Statt dessen erhält man hier Addukte der allgemeinen Formel $2 R_3P=N-Si(CH_3)_3 \cdot (CH_3)_2 GeJ_2$.

Die erhaltenen germaniumfunktionellen Verbindungen stellen wertvolle Ausgangsmaterialien für weitere Synthesen dar, wie zum Beispiel erste Versuche mit Alkali-

TABELLE 1

SCHMELZ- UND SIEDEPUNKTE, $\nu(P=N)$ SOWIE AUSBEUTEN EINIGER GERMANIUM-FUNKTIONELLER PHOSPHINIMINE^a

Verbindung	Schmp. (°C)	Sdp. (°C/mm)	$\nu(P=N)(cm^{-1})$ ^b	Ausb. (%)
$(Me_3P=N-GeMe_2)_2^{2+} 2Cl^-$	190–200 Z.		1030 sst	90
$(Me_3P=N-GeMe_2)_2^{2+} 2Br^-$	192–193		1030 sst	91
$Me_3P=N-GeMeCl_2$	55–57	55–56/0.1	1015 Sch	93
$(Me_3P=N-GeCl_2)_2$	77–78	78–79/0.2	1051 sst	88
$(Me_3P=N-GeMeBr_2)_2$	150–151	120–122/0.2 ^c	1005 sst	89
$Me_3P=N-GeBr_3$	70–72	129–130/0.2	1000 Sch	95
$(Me_3P=N-GeBu_2Cl)_2$	74–76	85–87/0.1	1020 Sch	92
$(Et_3P=N-GeMe_2Cl)_2$	85–86	65–67/0.2 ^c	1016 sst	75
$(Et_3P=N-GeMe_2)_2^{2+} 2Br^-$	194–196		1020 sst	85
$Et_3P=N-GeMeCl_2$	^d	79–81/0.1	1164 sst	45
$(Et_3P=N-GeCl_2)_2$	62–64	112–113/0.1	1025 sst	98
$Et_3P=N-GeMeBr_2$	13–14	94–96/0.1	1162 sst	93
$Et_3P=N-GeBr_3$	20–21	115–117/0.1	1150 sst	86
$Et_3P=N-GeBu_2Cl$	^d	100–101/0.05	1195 sst	76
$2Me_3P=N-SiMe_3 \cdot Me_2GeJ_2$	163–165		1020 sst	98
$2Et_3P=N-SiMe_3 \cdot Me_2GeJ_2$	230–235 Z.		1020 sst	45
$Me_3P=N-Ge(OSiMe_3)_3$	–11–(–10)	61–63/0.2	1183 sst	91
$Me_3P=N-GeMe(OSiMe_3)_2$	–19–(–17)	48–49/0.2	1185 sst	67

^a Me = CH₃, Et = C₂H₅, und Bu = CH₃CH₂CH₂CH₂. ^b Feststoffe in Nujol, Flüssigkeiten in kapillarer Schichtdicke. ^c Sublimiert. ^d Konnte nicht zur Kristallisation gebracht werden.

silanolaten zeigten, die zu einem glatten Austausch der Halogenatome gegen Trimethylsiloxygruppen führen.

Die analytische Daten der Verbindungen sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

TABELLE 2

C-, H-, N- UND HALOGENANALYSEN

Verbindung	C (%)		H (%)		N (%)		Hal (%)	
	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.
$(\text{Me}_3\text{P}=\text{N}-\text{GeMe}_2)_2^{2+} 2\text{Cl}^-$	26.4	26.31	6.48	6.63	5.82	6.14	15.15	15.54
$(\text{Me}_3\text{P}=\text{N}-\text{GeMe}_2)_2^{2+} 2\text{Br}^-$	21.9	22.02	5.24	5.55	5.24	5.14	29.25	29.31
$\text{Me}_3\text{P}=\text{N}-\text{GeMeCl}_2$	19.5	19.33	4.84	4.90	5.74	5.63	28.31	28.52
$(\text{Me}_3\text{P}=\text{N}-\text{GeCl}_3)_2$	13.5	13.39	3.77	3.41	4.84	5.21	38.71	39.57
$(\text{Me}_3\text{P}=\text{N}-\text{GeMeBr}_2)_2$	14.1	14.23	3.41	3.58	4.48	4.15	47.66	47.35
$\text{Me}_3\text{P}=\text{N}-\text{GeBr}_3$	9.45	8.95	2.55	2.25	3.44	3.48	60.27	59.57
$(\text{Me}_3\text{P}=\text{N}-\text{GeBu}_2\text{Cl})_2$	41.7	42.30	8.72	8.71	4.35	4.48	11.52	11.35
$(\text{Et}_3\text{P}=\text{N}-\text{GeMe}_2\text{Cl})_2$	36.0	35.55	8.12	7.83	5.02	5.18	13.22	13.12
$(\text{Et}_3\text{P}=\text{N}-\text{GeMe}_2)_2^{2+} 2\text{Br}^-$	30.6	30.56	6.56	6.72	4.47	4.45	25.16	25.39
$\text{Et}_3\text{P}=\text{N}-\text{GeMeCl}_2$	28.5	28.92	6.46	6.24	4.41	4.82	24.10	24.39
$(\text{Et}_3\text{P}=\text{N}-\text{GeCl}_3)_2$	23.1	23.16	5.45	4.86	4.98	4.52	34.50	35.19
$\text{Et}_3\text{P}=\text{N}-\text{GeMeBr}_2$	22.5	22.15	5.09	4.78	3.86	3.69	42.15	42.10
$\text{Et}_3\text{P}=\text{N}-\text{GeBr}_3$	16.7	16.21	3.59	3.40	3.27	3.15	53.41	53.93
$\text{Et}_3\text{P}=\text{N}-\text{GeBu}_2\text{Cl}$	47.2	47.44	9.63	9.38	3.61	3.95	10.45	10.00
$2\text{Me}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3 \cdot \text{Me}_2\text{GeJ}_2$	24.3	24.62	6.10	6.20	4.11	4.10	37.23	37.16
$2\text{Et}_3\text{P}=\text{N}-\text{SiMe}_3 \cdot \text{Me}_2\text{GeJ}_2$	28.5	29.33	6.97	6.56	3.74	3.82	34.50	34.45
$\text{Me}_3\text{P}=\text{N}-\text{Ge}(\text{OSiMe}_3)_3$	32.4	33.50	8.05	8.43	3.69	3.25		
$\text{Me}_3\text{P}=\text{N}-\text{GeMe}(\text{OSiMe}_3)_2$	33.9	33.73	8.73	8.49	3.76	3.93		

DANK

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur möchten wir für die Förderung dieser Arbeit danken.

LITERATUR

- 1 W. Wolfsberger, H.H. Pickel und H. Schmidbaur, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 307.
- 2 W. Wolfsberger, H.H. Pickel und H. Schmidbaur, *Chem. Ber.*, 104 (1971) 1830.
- 3 W. Wolfsberger und H. Schmidbaur, *J. Organometal. Chem.*, 28 (1971) 301.